

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Nam-jeong Lee et al.

Application No.: New

Group Art Unit: New

Filed: October 9, 2003

Examiner: New

For: COMPOSITION FOR OVERCOAT LAYER OF ORGANOPHOTORECEPTOR,
ORGANOPHOTORECEPTOR MANUFACTURED BY EMPLOYING THE SAME AND
THE ELECTROPHOTOGRAPHIC IMAGING APPARATUS CONTAINING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-61490

Filed: October 9, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 

Michael D. Stein

Registration No. 37,240

Date: October 9, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-61490

Date of Application: 9 October 2002

Applicant(s): Samsung Electronics Co., Ltd.

8 July 2003

COMMISSIONER

1020020061490

2003/7/9

[Document Name] Patent Application
[Application Type] Patent
[Receiver] Commissioner
[Reference No] 0011
[Filing Date] 2002.10.09.
[IPC No.] G03G

[Title] Composition for overcoat layer of organic photoreceptor,
organic photoreceptor manufactured by employing the same
and electrophotography

[Applicant]
Name: Samsung Electronics Co., Ltd.
Applicant code: 1-1998-104271-3

[Attorney]
Name: Young-pil Lee
Attorney's code: 9-1998-000334-6
General Power of Attorney Registration No. 1999-009556-9

[Attorney]
Name: Hae-young Lee
Attorney's code: 9-1999-000227-4
General Power of Attorney Registration No. 2000-002816-9

[Inventor]
Name: Nam-jeong Lee
I.D. No. 701125-1408715
Zip Code 135-270
Address: 101 Jungmyung Hanavill Apt., 965 Dogok-dong,
Gangnam-gu, Seoul
Nationality: KR

[Inventor]
Name: Saburo YOKOTA
Address: 554-1202 Jinheung Apt., 963-2 Youngtong-dong, Paldal-gu,
Suwon-si, Gyeonggi-do
Nationality: JP

[Inventor]
Name: Kyung-yol Yon
I.D. No. 630324-1042129
Zip Code 463-050
Address: 207-501 Hyojachon Donga Apt., 291 Seohyun-dong,
Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do
Nationality: KR

[Inventor]
Name: Hwan-koo Lee
I.D. No. 670923-1056925
Zip Code 440-040
Address: 147-2 Shinpung-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do
Nationality: KR

[Inventor]

Name: Hae-ree Joo
I.D. No. 781218-2063511
Zip Code 157-012
Address: 859-16 Hwagok 2-dong, Gangseo-gu, Seoul
Nationality: KR

[Inventor]

Name: Beom-jun Kim
I.D. No. 700502-1019313
Zip Code 463-773
Address: 212-202 Sibeomdanji Woosung Apt., Seohyun-dong,
Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do
Nationality: KR

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request an examination according to Art. 60 of the Patent Law, as above.

Attorney
Attorney

Young-pil Lee
Hae-young Lee

[Fee]

| | | |
|------------------------|-------------|-------------|
| Basic page: | 20 Sheet(s) | 29,000 won |
| Additional page: | 1 Sheet(s) | 1,000 won |
| Priority claiming fee: | 0 Case(s) | 0 won |
| Examination fee: | 10 Claim(s) | 429,000 won |
| Total: | | 459,000 won |

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings) 1 copy each



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0061490
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 10월 09일
Date of Application OCT 09, 2002

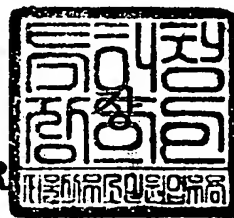
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 07 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|--|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0011 |
| 【제출일자】 | 2002.10.09 |
| 【국제특허분류】 | G03G |
| 【발명의 명칭】 | 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물, 이를 이용하여 제조된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체 및 전자 사진적 화상 형성 방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | Composition for overcoat layer of organic photoreceptor, organic photoreceptor manufactured by employing the same and electrophotography |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성전자 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-104271-3 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 이영필 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000334-6 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-009556-9 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 이해영 |
| 【대리인코드】 | 9-1999-000227-4 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-002816-9 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이남정 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE, Nam Jeong |
| 【주민등록번호】 | 701125-1408715 |
| 【우편번호】 | 135-270 |
| 【주소】 | 서울특별시 강남구 도곡동 965 중명하니빌아파트 101호 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

【성명의 국문표기】

요코다 사부로

【성명의 영문표기】

YOKOTA, Saburo

【주소】

경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 554-1202

【국적】

JP

【발명자】

【성명의 국문표기】

연경열

【성명의 영문표기】

YON, Kyung YoI

【주민등록번호】

630324-1042129

【우편번호】

463-050

【주소】

경기도 성남시 분당구 서현동 291 효자촌 동아아파트 207동 501호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이환구

【성명의 영문표기】

LEE, Hwan Koo

【주민등록번호】

670923-1056925

【우편번호】

440-040

【주소】

경기도 수원시 장안구 신평동 147-2

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

주혜리

【성명의 영문표기】

J00, Hae Ree

【주민등록번호】

781218-2063511

【우편번호】

157-012

【주소】

서울특별시 강서구 화곡2동 859-16호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김범준

【성명의 영문표기】

KIM, Beom Jun

【주민등록번호】

700502-1019313

【우편번호】

463-773

【주소】 경기도 성남시 분당구 서현동(시범단지) 우성아파트 212동 202호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 1 면 1,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 10 항 429,000 원
【합계】 459,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 폴리아미노에테르, 저분자 화합물로 이루어진 전자 수송 물질 및 알콕계 용매를 포함하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물, 상기 조성물을 이용하여 형성된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체 및 상기 유기 감광체를 이용한 전자 사진적 화상 형성 방법에 관한 것이다.

본 발명의 오버코트층 형성용 조성물을 이용하여 형성된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체는 전자사진적인 화상 형성시 대전 전위의 감소 및 잔류 노광 전위의 상승을 완화시킬 수 있으므로 전자 사진용 유기 감광체의 수명을 증가시킬 수 있다. 또한, 습식 토너의 존재 시 내용제성 및 내마모성이 우수하여 특히 습식토너용 유기 감광체로 유용하다.

【색인어】

유기 감광체, 오버코트층, 전자 수송 물질, 폴리아미노에테르

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물, 이를 이용하여 제조된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체 및 전자 사진적 화상 형성 방법 {Composition for overcoat layer of organic photoreceptor, organic photoreceptor manufactured by employing the same and electrophotography}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 유기 감광체(organic photoreceptor)의 최외각층을 구성하는 오버코트층(overcoat layer) 형성용 조성물, 이를 이용하여 제조된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체 및 이를 이용한 전자 사진적 화상 형성 방법에 관한 것이다. 더욱 자세하게는 전기적 특성이 우수하고, 내마모성, 접착성이 증가되어 유기 감광체의 수명을 연장시킬 수 있어 특히 습식 토너용 유기 감광체로 사용될 수 있는 오버코트층 형성용 조성물, 이를 이용하여 제조된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체 및 상기 유기 감광체를 이용하는 전자 사진적 화상 형성 방법에 관한 것이다.
- <2> 전자사진법에서, 유기 감광체는 전도성 지지체상에 감광층을 형성하여 이루어지고, 플레이트, 디스크, 쉬트(sheet), 벨트 또는 드럼 형태를 갖는다. 이러한 유기 감광체를 이용하여 전자사진적으로 화상을 형성하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

- <3> 먼저 감광체의 표면을 정전기적으로 균일하게 대전시킨 다음, 대전된 표면을 레이저빔으로 조사한다. 레이저빔이 조사된 부분에서는 양, 음전하가 발생하여 표면으로 이동하고, 표면에 대전된 전하가 중화됨에 따라, 표면전위가 달라져 잠상이 형성된다.
- <4> 그 후, 이 잠상 영역에 액체 또는 고체 토너가 현상되면 유기 감광체의 표면에 화상이 형성된다. 이와 같이 형성된 화상은 종이와 같은 수용체 표면으로 전사된다. 이러한 화상 형성 과정이 복수 회 반복된다.
- <5> 상기 감광층은 단일층 또는 복수층 형태를 갖는다. 감광층이 단일층 형태인 경우에는 전하 수송 물질 및 전하 발생 물질이 고분자 결합제와 결합되어 전도성 지지체상에 도포되어 형성된다. 그리고 감광층이 복수층 형태인 경우에는 전하 수송 물질 및 전하 발생 물질을 이용하여 별개층을 형성하며, 고분자 결합제와 선택적으로 결합되어 전도성 지지체상에 도포되어 이루어진다.
- <6> 전하수송층과 전하 발생층은 하기 두 가지 배열을 가진다. 첫 번째 배열(이중층(dual layer) 배열)에 의하면, 전하 발생층이 전도성 지지체상에 도포되고 전하수송층은 전하 발생층 상부에 형성된다. 두 번째 배열(인버티드 이중층(inverted dual layer) 배열)에 의하면, 상술한 전하수송층과 전하 발생층의 적층 순서가 뒤바뀐다.
- <7> 단일층 및 복수층 감광층에 있어서, 전하 발생 물질은 노광 시 전하 캐리어(홀 또는 전자)를 생성하는 기능을 한다. 전하수송 물질은 감광층 표면에 전하를 방출하기 위하여 상기 전하 캐리어를 수용하고 이들을 전하수송층을 통하여 이동시키는 역할을 한다.

<8> 그런데 상기 감광체는 화상 형성 공정 중 토너, 롤러 또는 클리닝 블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모되게 된다. 이로 인하여 두께가 감소하여 이의 수명이 줄어들게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 유기 감광체 상부에 오버코트층(overcoat layer)을 형성하게 된다.

<9> 최근에 습식 토너를 이용한 전자 사진 방식의 프린터에 대한 개발이 진행되고 있는 상황에서 습식 토너용 유기 감광체의 개발이 필수적으로 요구되고 있다. 그러나, 기존의 오버코트층은 주로 건식 토너용 유기 감광체의 수명 연장만을 목적으로 한 것이 대부분으로 습식 토너에 적합한 유기 감광체의 수명을 연장시키고 전기적 및 기계적 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 오버코트에 대한 요구는 여전히 크게 남아 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 특히 습식 토너에 적합한 유기 감광체의 수명 특성뿐만 아니라 전기적, 기계적 특성도 동시에 향상시킬 수 있는 오버코트층을 형성할 수 있는 조성물을 제공하는 것이다.

<11> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기의 조성물을 이용하여 형성된 오버코트층을 포함하여 수명 특성뿐만 아니라 전기적, 기계적 특성이 향상된 유기 감광체를 제공하는 것이다.

<12> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 유기 감광체를 이용하여 특히 습식 토너에 대한 저항성이 우수한 전자사진적 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

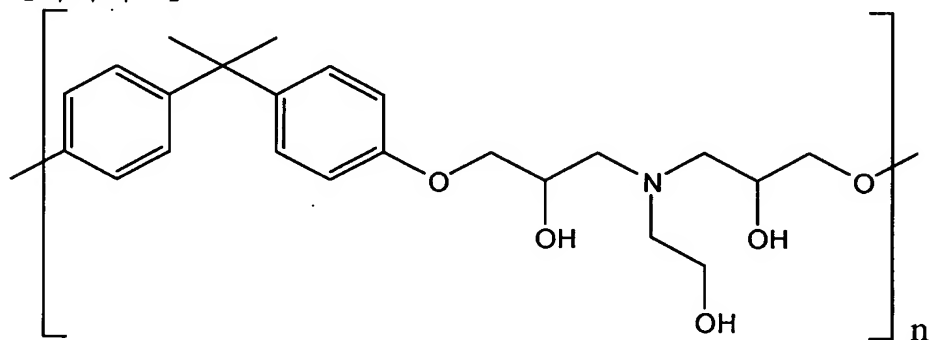
【발명의 구성 및 작용】

<13> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리아미노에테르, 저분자 화합물로 이루어진 전자 수송 물질 및 알콜계 용매를 포함하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물을 제공한다.

<14> 상기 폴리아미노에테르는 히드록시기화된 폴리아미노에테르가 바람직하다.

<15> 상기 폴리아미노에테르는 하기 화학식 1로 표시되고, 그 함량이 오버코트층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 70 내지 99 중량부인 것이 바람직하다.

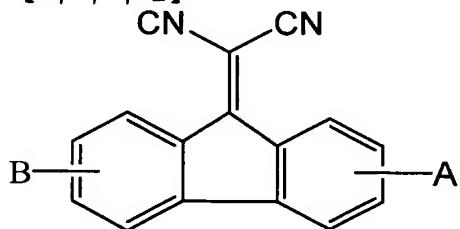
<16> 【화학식 1】



<17> 상기식중, n은 10 내지 400의 정수이다.

<18> 상기 전자 수송 물질은 하기 화학식 2로 표시되는 전자 수송 물질을 함유하는 것이 바람직하다.

<19> 【화학식 2】



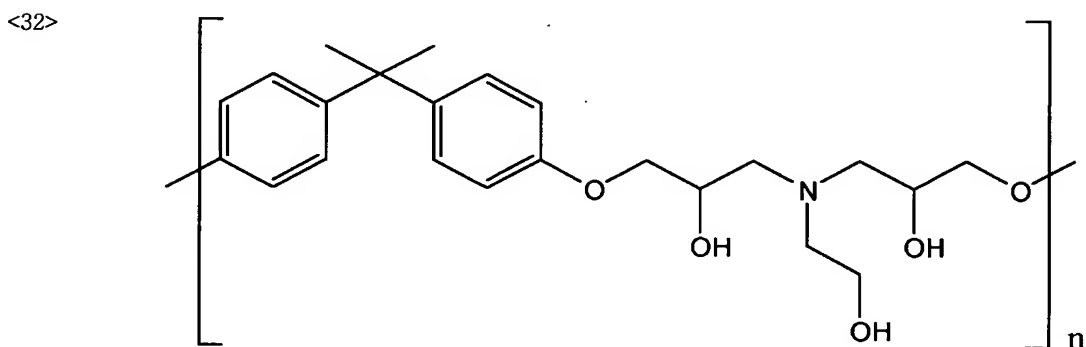
- <20> 화학식 2에서 A 및 B는 각각 독립하여, 수소원자, 할로젠 원자, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로젠 원자로 치환되어 있을 수 있다.
- <21> 상기 용매는 알콜계 용매일 수 있으며, 구체적으로는 1-메톡시-2-프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 상기 오버코트층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 70~99 중량부일 수 있다.
- <22> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은
- <23> 전도성 지지체;
- <24> 상기 전도성 지지체 상부에 형성된 감광층;
- <25> 상기 감광층 상부에 형성되어 있으며, 상기 본 발명에 따른 오버코트층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 얻어진 오버코트층을 포함하는 유기 감광체를 제공한다.
- <26> 상기 오버코트층의 두께가 0.01 내지 5 μ m인 것이 바람직하며, 상기 감광층은 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 포함하는 단일층 구조를 갖거나, 또는 전하 발생 물질을 포함하는 전하 발생층과 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층을 포함하는 2층 적층 구조를 갖는 것일 수 있다.
- <27> 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 유기 감광체를 건식 또는 습식 토너를 이용하여 현상시키는 전자사진적 화상 형성 방법을 제공한다.

<28> 이하, 본 발명에 따른 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물, 이를 이용하여 제조된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체 및 이를 이용한 전자 사진적 화상 형성 방법에 관하여 상세히 설명한다.

<29> 본 발명은 폴리아미노에테르, 저분자 화합물로 이루어진 전자 수송 물질 및 알콜계 용매를 포함하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물을 제공한다.

<30> 상기 폴리아미노에테르는 산소투과 저항성이 우수한 고분자로서, 상기의 폴리아미노에테르는 히드록시기화된 폴리아미노에테르일 수 있으며, 특히 화학식 1로 표시된 화합물인 것이 바람직하다.

<31> <화학식 1>



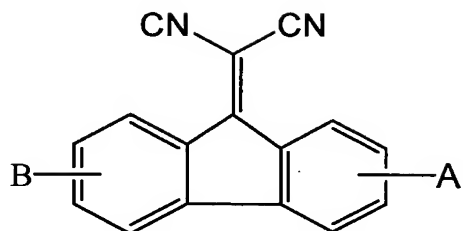
<33> 상기식중, n 은 10 내지 400의 정수이며, 바람직하게는 10 내지 90이다.

<34> 상기 화학식 1의 폴리아미노에테르의 중량 평균 분자량은 4,000 내지 160,000인 것이 바람직하다. 만약 상기 화학식 1의 폴리아미노에테르의 중량 평균 분자량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 오버코트층 형성용 조성물의 코팅 작업이 어렵게 되며, 알콜계 용매에서 용해도 특성면에서 바람직하지 못하게 된다.

<35> 상기 전자 수송 물질의 예로서는, 하기 화학식 2으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

<36> <화학식 2>

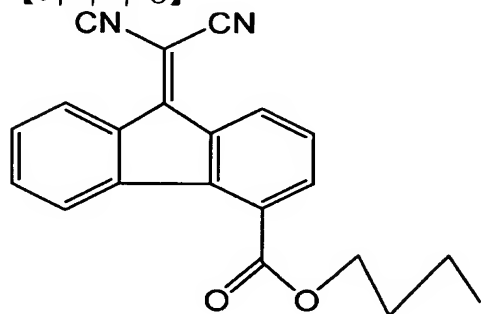
<37>



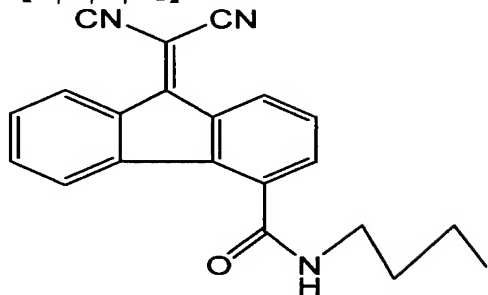
<38> 여기서, A 및 B는 각각 독립하여, 수소원자, 할로젠 원자, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노 카보닐기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로젠 원자로 치환되어 있을 수 있다. 상기 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기 또는 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기의 탄소수는 2 내지 15인 것이 더욱 바람직하며, 가장 바람직하게는 2내지 8이다.

<39> 상기 화학식 2으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

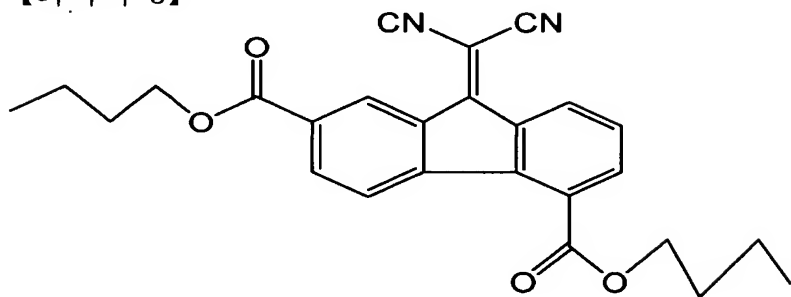
<40> 【화학식 3】



<41> 【화학식 4】



<42> 【화학식 5】



<43> 상기 전자 수송 물질의 예 중에서 상기 화학식 3로 표시되는 BCMF

(9-Dicyanomethylene-9H-fluorene-4-carboxylic acid butyl ester)의 경우 그 함량은 오버코트층 형성용 조성물의 고형분을 기준으로 0.1 내지 50 중량%일 수 있으며, 1 내지 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

<44> 본 발명에 따른 유기 감광체에 사용될 수 있는 전자 수송 물질은 여기서 예시된 것에 한정되지 않고, 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<45> 상기 전자 수송 물질의 함량은 상기 오버코트층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 50 중량부일 수 있으며, 1 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 만약 그 함량이 0.1 중량부 미만인 경우에는 오버코트층의 전자 수송 능력이 감소하여 유기 감광체의 정전기적 특성이 감소하고, 50 중량부를 초과하는 경우에는 오버코트층의 내마모성이 저하되거나 전자 수송 물질의 용해도에 한계가 있어 바람직하지 못하다.

<46> 본 발명의 오버코트층 형성용 조성물은 용매를 포함한다. 상기 용매는 폴리아미노 에테르를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하나, 알콜계 용매가 바람직하다. 구체적인 예로서 1-메톡시-2-프로판올과 에탄올, 메탄올, 부탄올, 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 그 중에서도, 1-메톡시-2-프로판올을 단독으로 사용하거나 또는 1-메톡시-2-프로판올과, 에탄올, 메탄올, 부탄올, 이소프로판올중에서 선택된 하나의 알콜계 용매를 함유하는 공용매(co-solvent)를 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서 용매의 총합량은 상기 오버코트층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 70~99 중량부인 것이 바람직하다. 만약 용매의 함량이 70 중량부 미만이면 필요 이상의 두께로 오버코트층이 형성되어 노광 전위가 높고 대전, 노광, 제전 사이클링 시 잔류전위, 및 노광 전위가 급격히 상승하고, 99 중량부를 초과하면 오버코트층이 너무 얇게 형성되어 기계적으로 취약한 구조로 인하여 쉽게 마모되어 바람직하지 못하다. 또한, 용매의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 용해도 측면에서 바람직하지 못하며, 상기 범위를 초과하는 경우에는 조성물의 코팅성 면에서 바람직하지 못할 뿐만 아니라 너무 얇게 코팅되어 오버코트층으로서의 역할을 제대로 수행할 수 없다.

<47> 그리고, 만약 1-메톡시-2-프로판올과 알콜계 용매로 구성된 공용매를 사용하는 경우에는 알콜계 용매를 1-메톡시-2-프로판올의 총합량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

<48> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 조성물을 이용하여 형성된 오버코트층을 포함하여 수명 특성뿐만 아니라 전기적, 기계적 특성이 향상된 유기 감광체를 제공한다.

<49> 본 발명의 유기 감광체는

- <50> 전도성 지지체;
- <51> 상기 전도성 지지체 상부에 형성된 감광층;
- <52> 상기 감광층 상부에 형성되며, 전자 수송 물질 및 폴리아미노에테르 및 용매를 포함하는 오버코트층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 얻어진 결과물로 이루어진 오버코트층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 감광체에 의하여 이루어진다. 바람직하게는 상기 감광층은 상기 전도성 지지체 상부에 형성된 전하 수송층 및 상기 전하 수송층 상부에 형성된 전하 발생층으로 구성될 수 있다.
- <53> 상기 오버코트층의 두께가 0.01 내지 $5\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 만약 오버코트층의 두께가 $0.01\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 하부층의 보호 기능이 약하고, $5\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 노광 전위가 높아지는 것과 같이 전기적 특성이 저하되어 바람직하지 못하다.
- <54> 상기 감광층은 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 동시에 포함하는 단일층 구조를 갖거나, 또는 전하 발생 물질을 포함하는 전하 발생층과 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층을 포함하는 2층 적층 구조를 갖는 것일 수 있다.
- <55> 이하, 본 발명의 오버코트층 형성용 조성물을 이용하여 전자 사진 유기 감광체를 제조하는 방법에 대하여 살펴보기로 한다.
- <56> 먼저, 전도성 지지체 상에 감광층을 형성한다. 이 때 감광층은 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층과, 전하 발생 물질을 포함하는 전하 발생층을 순차적으로 적층하거나 또는 그 반대순서로 적층하여 형성할 수 있다. 또는 전하 수송 물질과 전하 발생 물질을 동시에 포함하는 단일 감광층을 형성하여도 무방하다.

- <57> 상기 전하 수송층은 전하 수송 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 조성물을 코팅 및 건조하여 이루어지며, 전하 발생층은 전하 발생 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 조성물을 코팅 및 건조하여 이루어진다.
- <58> 여기서 상기 전하 수송 물질로는 피라졸린(pyrazoline) 유도체, 플루오렌(fluorene) 유도체, 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체, 스틸벤 유도체, 히드라존 유도체, 카바졸 히드라존 유도체, 폴리비닐 카바졸, 폴리비닐피렌(polyvinylpyrene) 또는 폴리아세테나프틸렌(polyacenaphthylene) 등을 사용할 수 있다.
- <59> 전하 발생 물질로는 금속 프리 프탈로시아닌(예: Progen 1x-폼 메탈 프리 프탈로시아닌, Zeneca Inc.), 티타늄 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 옥시티타늄 프탈로시아닌, 하이드록시갈륨 프탈로시아닌과 같은 금속 프탈로시아닌을 사용할 수 있다.
- <60> 전하 수송 물질의 함량은 통상적인 수준으로서, 전하 수송 물질의 함량은 전하 수송층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 35 내지 65 중량부를 사용하고, 전하 발생 물질의 함량은 전하 발생층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 55 내지 85 중량부를 사용할 수 있다.
- <61> 상기 결합제는 전하 수송 물질 또는 전하 발생 물질을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것으로서, 이의 구체적인 예로는 폴리비닐부티랄, 폴리카보네이트, 폴리스티렌-Co-부타디엔, 개질 아크릴 폴리머, 폴리비닐아세테이트, 스티렌-알키드 수지, 소야-알킬 수지, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 스티렌 폴리머, 알키드 수지, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르) 및 이들 조합물이 있고, 특히 본 발명에서는 폴리카보네이트와 폴리비닐부티랄을 사용한다. 결합제의 함량은 전

하 발생층 형성용 조성물 또는 전하 수송층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 15 내지 65 중량부를 사용한다.

<62> 상기 전하 수송층 형성용 조성물과 전하 발생층 형성용 조성물을 구성하는 용매로는 테트라히드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 클로로벤젠, 아세테이트계 용매 등을 사용하며, 용매의 함량은 상기 오버코트층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 70~99 중량부를 사용한다.

<63> 상기 전하발생층 형성용 조성물과 전하 수송층 형성용의 코팅방법은 특별히 제한되지는 않으나, 전도성 지지체가 드럼 형태를 갖고 있는 경우에는 링 코팅(ring coating)법 또는 딥 코팅(dip coating)법을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

<64> 상술한 바와 같이, 전도성 지지체 상부에 감광층을 형성한 후, 상기 감광층 상부에 본 발명의 오버코트층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 오버코트층을 형성함으로써 본 발명의 전자 사진 감광체가 완성된다. 여기에서 건조 온도는 80 내지 140℃, 특히 100 내지 130℃인 것이 보다 바람직하다.

<65> 상기 오버코트층 형성용 조성물의 코팅방법으로는 스핀코팅법, 딥 코팅법, 링 코팅법 등을 사용할 수 있고, 전도성 지지체가 드럼 형태를 갖는 경우에는 링 코팅법 또는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

<66> 본 발명의 유기 감광체에서 감광층의 총두께는 5.1 내지 26 μm 이다. 그 중에서도, 전하 발생층의 두께는 0.1 내지 1.0 μm 이고, 전하 수송층의 두께는 5 내지 25 μm 이고, 전도성 지지체 특히 드럼 기판은 일반적으로 0.5 내지 2mm 두께를 가진다. 그리고 오버코트층은 상술한 바와 같이 0.01 내지 5 μm 의 두께를 가진다.

- <67> 본 발명의 유기 감광체는 부가층을 더 포함할 수도 있다. 이러한 층은 널리 공지되어 있고 예를 들어, 전하저지층 등을 더 포함한다. 여기에서 전하저지층은 전도성 지지체와 전하 수송층 사이에 형성되어 접착력을 향상시키는 역할을 한다.
- <68> 상술한 유기 감광체를 이용하여 전자사진적으로 화상을 형성하는 경우, 건식 또는 습식 토너를 사용할 수 있다.
- <69> 습식 토너를 이용한 전자 사진 방식에서, 종래 기술에 따른 건식 토너용 유기 감광체를 습식 토너에 그대로 적용하는 경우에는 습식 토너의 주요 구성 성분인 파라핀계 용제와 접촉되어 크랙이나 크레이징(crazing) 현상이 발생되거나 유기 감광체의 구성 성분이 일부 용출되는 문제점이 있다.
- <70> 반면, 본 발명의 유기 감광체는 파라핀계 용제에 대한 저항성이 우수하여 습식 토너를 이용한 전자 사진 화상 형성 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있고, 상술한 바와 같은 문제점을 미연에 예방할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 감광체는 습식 토너 존재 시 내마모성도 우수하다.
- <71> 이하, 본 발명의 또다른 기술적 과제를 해결하기 위하여 상기 유기 감광체를 이용하여 전자 사진적 화상 형성 방법을 제시한다.
- <72> 상기 과정에 따라 제조된 유기 감광체의 표면을 정전기적으로 균일하게 대전시킨 다음, 대전된 표면을 화상 패턴대로 광을 조사하여 노광하여 유기 감광체의 표면에 정전기적 잠상을 형성한다. 이어서, 정전기적 잠상이 형성된 유기 감광체 표면을 습식 토너와 직접적으로 접촉하여 현상시켜 임시 화상을 형성한 다음, 종이 또는 전사체와 같은 수용체 표면으로 전사하는 과정을 거치게 된다.

- <73> 상기 습식 토너는, 용매에 착색제, 대전제어제(charge control agent) 등을 분산시켜 제조된다.
- <74> 상기 용매로는 지방족 탄화수소(n-펜탄, 헥산, 헵탄 등), 지환족 탄화수소(사이클로펜탄, 사이클로헥산 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로젠화된 탄화수소 용매(염소화된 알칸, 불소화된 알칸, 클로로플루오로카본 등), 실리콘 오일류 및 이들 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도 용매는 지방족 탄화수소계 용매 특히, 상품명 이소파르 G(Isopar G), 이소파르 H, 이소파르 K, 이소파르 L, 이소파르 M, 이소파르 V(Exxon Corporation), 노르파르(Norpar) 12, 노르파르 13 및 노르파르 15(Exxon Corporation)와 같은 분지형 파라핀 용매 혼합물인 것이 바람직하다. 그리고 용매의 함량은 착색제 1 중량부를 기준으로 하여 5 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.
- <75> 상기 착색제는 당해 기술 분야에서 공지된 착색제라면 모두 다 유용하며, 염료, 스테인(stain), 안료와 같은 물질을 포함한다. 이와 같은 착색제의 비제한적인 예로서, 프탈로시아닌 블루(C.I. Pigment Blue), 모노아릴리드 옐로우(monoarylide yellow), 디아릴리드 옐로우, 아릴아미드 옐로우, 아조 레드, 퀴나크리돈(quinacridone) 마젠타, 미분화된 카본과 같은 블랙안료 등이 있다.
- <76> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정하는 것은 아니다.
- <77> 실시예
- <78> 다음과 같이 전하수송층을 형성하였다. 알루미늄 드럼에 히드라존계 전하 수송 물질인 HCTM1(삼성전자) 2g과 폴리카보네이트(PCZ200, Mitsubishi Chemical, Japan) 2g을

테트라히드로푸란(THF) 16g에 녹이고 여과(pore size, 1 μ m)한 후 링코팅 장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하였다. 이 경우 전하수송층의 두께는 약 8 μ m 정도였다.

<79> 다음과 같이 전하발생층을 형성하였다. 폴리비닐부티랄(Polyvinylbutyral, BX-1, Sekisui, Japan)을 에탄올, 17.2g에 용해시킨다. 이 용액에 전하발생물질인 TiOPc(titanyloxy phthalocyanine, H.W.Sands), 1.96g을 넣어 혼합한다. 아트리터 형태의 밀링장치에 이 혼합액을 넣고, 1시간 동안 밀링한다. 밀링된 분산액 4.29g에 부틸아세테이트 10.1g과 에탄올, 0.63g을 넣어 희석하여 전하발생층 코팅액을 제조하였다. 전하발생층 코팅액을 여과(pore size, 5 μ m)한 후 역시 링코팅장치로 250mm/min의 속도로 코팅하였다. 이 경우 전하발생층의 두께는 약 0.3 μ m였다.

<80> 다음과 같이 오버코트층을 형성하였다. 폴리아미노에테르 (Blox 205, Dow Chemical) 0.3g, BCMF 0.06g, 1-메톡시-2-프로판올 (1-methoxy-2-propanol, Dowanol-PM) 9.7g으로 용해시키고, 링코팅 장치로 200mm/min의 속도로 코팅하고, 섭씨 120도에서 20분 동안 오븐에서 건조하였다.

<81> 비교예

<82> 오버코트층을 형성하기 위한 조성물에서 폴리아미노에테르 (Blox 205, Dow Chemical) 0.3g, 1-메톡시-2-프로판올 (1-methoxy-2-propanol, Dowanol-PM) 9.7g을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 유기 감광체를 제조하였다.

<83> 이어서 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 감광체에 대하여 다음과 같이 전기적 특성을 평가하였다. PDT2000(QEA)으로 8kV인가시의 대전전위와 1 μ J/cm²의 에너지로 노광시 노광전위 등의 전기적 특성을 평가하였고, 그 결과를 표1에 종합하였다.

<84> 【표 1】

| 평가항목 | 실시예 | 비교예 |
|----------------------------|-----------|-----------|
| 대전전위 (V) | 552 → 550 | 537 → 545 |
| 노광전위 (V) | 103 → 107 | 112 → 119 |
| E1/2 (uJ/cm ²) | 0.327 | 0.367 |
| E200 (uJ/cm ²) | 0.482 | 0.541 |

<85> * : 대전-노광-제전 사이클 : (1회째) → (100회째)

<86> E1/2 : 노광전위가 대전전위의 1/2이 되는 노광에너지값.

<87> E200 : 노광전위가 200V가 되는 노광에너지값.

<88> 표 1을 참조하면, 비교예와 같이 BCMF를 함유하지 않은 폴리아미노에테르를 오버코트층으로 이용하였을 경우에 비하여 실시예에서와 같이 BCMF를 함유한 경우 초기 노광전위값이 비교예 대비 낮으며, 대전-노광-제전 사이클 평가시 노광전위의 상승폭이 크지 않았으며, E1/2, E200의 역수로 표시되는 감도(sensitivity) 역시 크게 향상된 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<89> 본 발명의 오버코트층 형성용 조성물을 이용하여 형성된 오버코트층을 포함하는 유기 감광체는 전자사진적인 화상 형성시 대전 전위의 감소 및 잔류 노광 전위의 상승을 완화시킬 수 있으므로 전자 사진용 유기 감광체의 수명을 증가시킬 수 있다. 또한, 습식 토너의 존재 시 내용제성 및 내마모성이 우수하여 특히 습식토너용 유기 감광체로 유용하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

폴리아미노에테르, 저분자 화합물로 이루어진 전자 수송 물질 및 알콜계 용매를 포함하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물.

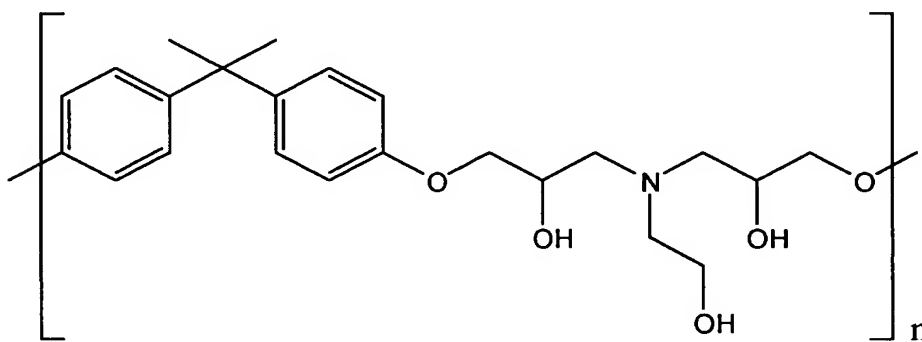
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 폴리아미노에테르는 히드록시기화된 폴리아미노에테르인 것을 특징으로 하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 폴리아미노에테르가 화학식 1로 표시되고, 그 함량이 오버코트층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 70 내지 99 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물.

< 화학식 1 >

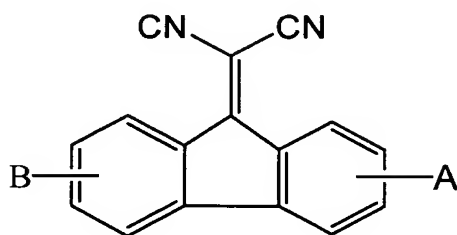


상기식중, n은 10 내지 400의 수이다.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 물질이 하기 화학식 2로 표시되는 전자 수송 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물.

<화학식 2>



상기에서, A 및 B는 각각 독립하여, 수소원자, 할로젠 원자, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로젠 원자로 치환되어 있을 수 있다.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 전자 수송 물질의 함량이 상기 오버코트층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 1 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 용매가 1-메톡시-2-프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 상기 오버코트층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 70~99 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 감광체용 오버코트층 형성용 조성물.

【청구항 7】

전도성 지지체;

상기 전도성 지지체 상부에 형성된 감광층;

상기 감광층 상부에 형성되어 있으며, 제1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 오버코트층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 얻어진 오버코트층을 포함하는 유기 감광체.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 오버코트층의 두께가 0.01 내지 5 μ m인 것을 특징으로 하는 유기 감광체.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 감광층이 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 포함하는 단일층 구조를 갖거나, 또는 전하 발생 물질을 포함하는 전하 발생층과 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층을 포함하는 2층 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 감광체.

【청구항 10】

제7항에 따른 유기 감광체를 건식 또는 습식 토너를 이용하여 현상시키는 것을 특징으로 하는 전자사진적인 화상 형성 방법.